

7. W1944-02

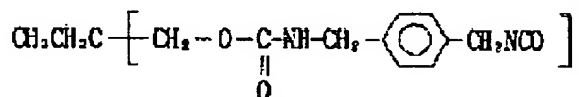
THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE PREPARED BY USING SAME

Patent number: JP2000230032
Publication date: 2000-08-22
Inventor: HOSOKAWA TOSHITSUGU; NISHIOKA TSUTOMU;
 IKEMURA KAZUHIRO; HARADA TADAAKI; MISUMI
 SADAHITO; TANIGUCHI TAKASHI; OIZUMI SHINICHI;
 YAMANE MINORU
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
 - international: **C08G18/58; C08G59/40; C08G59/62; H01L23/29;
 H01L23/31; C08G18/00; C08G59/00; H01L23/28;
 (IPC1-7): C08G18/58; C08G59/40; C08G59/62;
 H01L23/29; H01L23/31**
 - european:
Application number: JP19990247673 19990901
Priority number(s): JP19990247673 19990901; JP19980349113 19981208

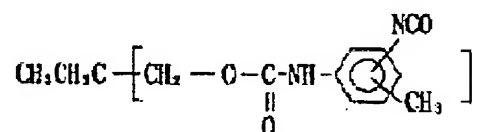
Report a data error here

Abstract of JP2000230032

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin composition in which each compounding ingredient is homogeneously dispersed and which suppresses the formation of voids and is excellent in storage stability and resistance to soldering by compounding a thermosetting resin with a curing agent and a cure-acceleration-containing microcapsule having a core/shell structure. **SOLUTION:** This composition comprises a thermosetting resin (A) (e.g. an epoxy resin having an epoxy equivalent of 150-350 and a softening point of 50-150 deg.C); a curing agent (B) having a hydroxyl equivalent of 150-220 and a softening point of 50-90 deg.C in such an amount that the amount of hydroxyl group is 0.8-1.2 equivalents, preferably 0.9-1.1 equivalents, per equivalent of epoxy group of ingredient A; and a cure-accelerator-containing microcapsule having a core/shell structure (C) in an amount of 0.1-3 pts.wt. (based on 100 pts.wt. ingredient A) having an average capsule size of 0.05-20 μ m and comprising 5-70 wt.% cure accelerator as the core part and shells which cover the accelerator and comprise a polyurea formed by using a mixture of 80-30 mol% isocyanate compound of formula I and 20-70 mol% isocyanate compound of formula II.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230032

(P2000-230032A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000. 8. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト* (参考)
C 0 8 G 18/58		C 0 8 G 18/58	
59/40		59/40	
59/62		59/62	
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-247673

(22) 出願日 平成11年9月1日 (1999. 9. 1)

(31) 優先権主張番号 特願平10-349113

(32) 優先日 平成10年12月8日 (1998. 12. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 細川 敏嗣

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(72) 発明者 西岡 務

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

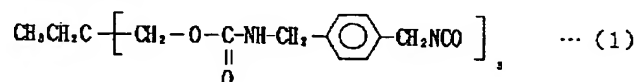
【課題】 各成分が均一に混合分散され、保存安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂および硬化剤とともに下記の (C) 成分を含有する熱硬化性樹脂組成物である。

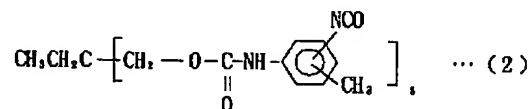
(C) 硬化促進剤からなるコア部が、下記 (イ) のポリウレアからなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

(イ) 下記の構造式 (1) で表されるイソシアネート化合物〔化合物 (1)〕と下記の構造式 (2) で表されるイソシアネート化合物〔化合物 (2)〕からなるイソシアネート化合物の混合物を用いて形成されたポリウレアであって、上記化合物 (1) と化合物 (2) の混合モル比〔化合物 (1) / 化合物 (2)〕が 80 / 20 ~ 30 / 70 に設定されている。

【化1】



【化2】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(C)成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

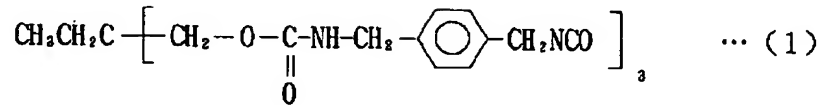
(A) 熱硬化性樹脂。

(B) 硬化剤。

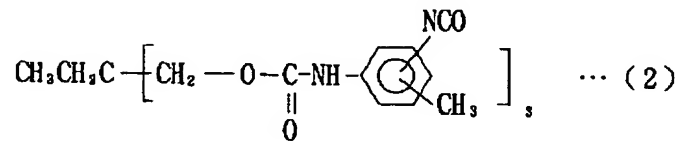
(C) 硬化促進剤からなるコア部が、下記(イ)のポリウレアからなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

(イ) 下記の構造式(1)で表されるイソシアネート化合物〔化合物(1)〕と下記の構造式(2)で表されるイソシアネート化合物〔化合物(2)〕からなるイソシアネート化合物の混合物を用いて形成されたポリウレアであって、上記化合物(1)と化合物(2)の混合モル比〔化合物(1)/化合物(2)〕が80/20～30/70に設定されている。

【化1】



【化2】



【請求項2】 上記(A)成分である熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であり、かつ、上記(B)成分である硬化剤がフェノール樹脂である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

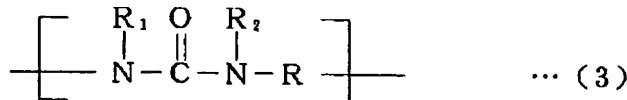
【請求項3】 上記エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂である請求項2記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 上記フェノール樹脂がフェノールアラ

キル樹脂である請求項2または3記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 上記シェル部を構成するポリウレア(イ)が、下記の一般式(3)で表される繰り返し単位を主要構成成分とするものである請求項1～4のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化3】



〔上記式(3)において、Rは2価の有機基、R₁、R₂はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各成分が均一に分散された熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いた信頼性の高い半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は、一般にエポキシ樹脂組成物を用いて封止され半導体装置化されている。この種のエポキシ樹脂組成物には、通常、エポキシ樹脂とともに、各種硬化剤、無機質充填剤、さらに、硬化促進剤が含有される。

【0003】しかしながら、上記エポキシ樹脂組成物は、予め、硬化促進剤を配合しておく、硬化反応が進行するために、通常は、使用する直前に硬化促進剤を混合して用いられる。このようなエポキシ樹脂組成物は、硬化促進剤を別に保存しておき必要に応じて配合し混合

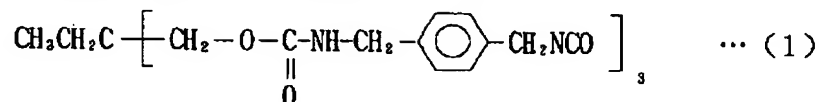
するが、混合後の可使用時間が比較的に短いため多量に混合することができず、従って、多量に使用する場合は、少量ずつ複数回に分けて配合しなければならず、作業能率が極めて悪いものである。

【0004】一方、このような問題を解決するものとして、例えば、エポキシ樹脂をシェル部(壁膜)形成材料として用いたマイクロカプセル内に硬化促進剤を封入した、硬化促進剤含有マイクロカプセルを含有するエポキシ樹脂組成物が提案されている(特開平1-242616号公報)。さらに、上記マイクロカプセルのシェル部(壁膜)形成材料として、上記エポキシ樹脂以外に、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルトルエン、アクリルゴム等の各種重合体や、塩化ビニリデンやアクリロニトリル、メタクリル酸等のエチレン系単体を主成分の単量体として得られる重合体を用いた硬化促進剤含有マイクロカプセルを含有するエポキシ樹脂組成物が種々提案されている。

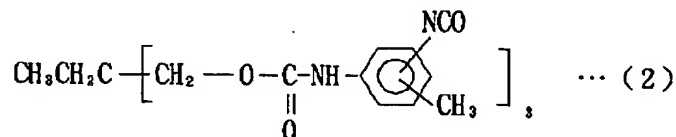
【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような各種の硬化促進剤含有マイクロカプセルを他の成分とともに配合し混練してエポキシ樹脂組成物を製造する場合、その混練温度は、通常、100℃前後（樹脂温度）に設定されるため、系全体の粘度が高く十分な混練ができなかった。そのため、得られたエポキシ樹脂組成物は各成分の分散性に劣るという問題がある。特に、無機質充填剤の割合がエポキシ樹脂組成物全体の80重量%を超える高充填系のものにあつては、得られたエポキシ樹脂組成物は無機質充填剤の分散性が特に悪くなる。したがって、このようなエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止すると、ボイドが発生し、耐半田性が劣るという問題が生じる。

【0006】そこで、混練温度を100℃よりも高くして系全体の粘度を下げ、混練を充分に行うことが考えられるが、混練温度を上げすぎると、上記硬化促進剤含有マイクロカプセルのシェル部（壁膜）が軟化もしくは溶解してしまい、内包された硬化促進剤が放出される。その結果、得られたエポキシ樹脂組成物に硬化促進剤が放出され、反応が進行してしまい、貯蔵時の保存安定性に劣るという問題が生じる。一方、混練温度を100℃よりも低くした場合は、上記シェル部（壁膜）の溶解の問題は解消できるが、系全体の粘度が高くなり、より一層十分な混練ができなくなるため、得られたエポキシ樹脂組成物における各成分の分散性に一層劣るという問題が



【化5】



【0010】本発明者らは、先に述べた従来の熱硬化性樹脂組成物が有する問題を解決するため、まず、硬化促進剤含有マイクロカプセルのシェル部（壁膜）形成材料を中心に研究を重ねた。そして、130℃前後の高温で溶融混合を行う場合でも、溶解することがなく、かつ、トランスファー成形の際（175℃）には、容易に溶解するシェル部（壁膜）形成材料を得べく研究を続けた。その結果、上記構造式（1）で表されるイソシアネート化合物（以下「化合物（1）」という）と上記構造式（2）で表されるイソシアネート化合物（以下「化合物（2）」という）を、混合モル比で化合物（1）／化合物（2）＝80／20～30／70の範囲に設定したイソシアネート化合物の混合物を用いて形成された特殊なポリウレア（イ）をシェル部（壁膜）の形成に用いると、得られるポリウレアの破壊温度が150±15℃前

生じる。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、各成分が均一に混合分散され、保存安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物と、ボイドの発生が抑制され、耐半田性に優れた半導体装置の提供をその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、下記の（A）～（C）成分を含有する熱硬化性樹脂組成物を第1の要旨とし、さらに、この熱硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

（A）熱硬化性樹脂。

（B）硬化剤。

（C）硬化促進剤からなるコア部が、下記（イ）のポリウレアからなるシェル部で被覆されたコア／シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

（イ）下記の構造式（1）で表されるイソシアネート化合物〔化合物（1）〕と下記の構造式（2）で表されるイソシアネート化合物〔化合物（2）〕からなるイソシアネート化合物の混合物を用いて形成されたポリウレアであつて、上記化合物（1）と化合物（2）の混合モル比〔化合物（1）／化合物（2）〕が80／20～30／70に設定されている。

【0009】

【化4】

後になることを突き止めた。すなわち、上記特定のイソシアネート化合物の混合物を用いて形成される特殊なポリウレア（イ）をシェル部（壁膜）形成材料として用いると、130℃程度の高温での溶融混合が可能となることから、系全体の粘度が低くなるため、混練が充分に行われ、各成分、特に無機質充填剤が均一に分散された熱硬化性樹脂組成物が得られることを見出した。また、この均一分散された熱硬化性樹脂組成物を半導体封止材料として用いた場合には、ボイドの発生が抑制され、耐半田性に優れた半導体装置が得られることを見出し本発明に到達した。

【0011】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0012】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性

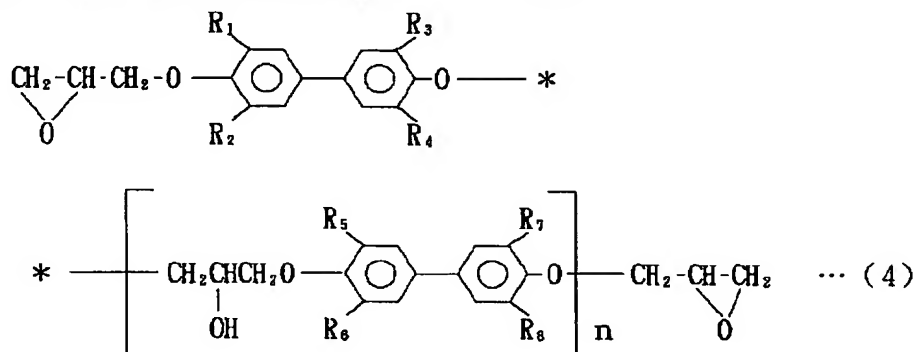
樹脂（Ａ成分）と、硬化剤（Ｂ成分）と、特定の硬化促進剤含有マイクロカプセル（Ｃ成分）を用いて得ることができるものであって、通常、粉末状もしくはそれを打錠したタブレット状になっている。

【００１３】上記熱硬化性樹脂（Ａ成分）としては、特に限定するものではなく、エポキシ樹脂、マレイミド化合物等の従来公知の各種熱硬化性樹脂があげられ、用途によって適宜に選択される。例えば、半導体封止用材料としては、一般には、エポキシ樹脂が汎用されている。上記エポキシ樹脂としては、特に限定するものではな

く、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノボラックビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン系エポキシ樹脂等があげられる。なかでも、低粘度で低吸湿性を備えているという点から、下記の一般式（４）で表されるビフェニル型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【００１４】

【化６】



〔式（４）において、 $R_1 \sim R_8$ はHまたは炭素数１～４のアルキル基であって、互いに同じであっても異なっているもよい。また、 n は０または正の整数である〕

【００１５】上記式（４）において、 $n=0$ で、かつ $R_1 \sim R_8$ として、水素原子、メチル基を有するものが、低吸湿性および反応性の点から一層好ましい。

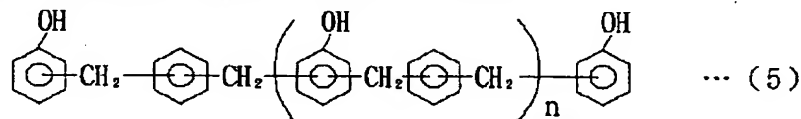
【００１６】上記一般式（４）で表されるビフェニル型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量１５０～３５０、軟化点５０～１５０℃のものが好ましい。

【００１７】上記熱硬化性樹脂（Ａ成分）とともに用いられる硬化剤（Ｂ成分）としては、上記熱硬化性樹脂（Ａ成分）に対して硬化作用を奏するものであれば特に限定するものではなく各種硬化剤が用いられる。上記熱

硬化性樹脂（Ａ成分）としてエポキシ樹脂を使用する場合には、硬化剤（Ｂ成分）としてフェノール樹脂が一般に用いられる。上記フェノール樹脂としては、特に限定するものではなく従来からエポキシ樹脂の硬化剤として作用する各種フェノール樹脂が用いられる。なかでも、フェノールアラルキル樹脂を用いることが好ましく、具体的には下記の一般式（５）で表されるフェノールアラルキル樹脂を用いることが特に好ましい。

【００１８】

【化７】



〔上記式（５）において、 n は０または正の整数である。〕

【００１９】上記式（５）において、繰返し数 n は、０～４０の範囲が好ましく、特に好ましくは、 $n=0 \sim 30$ の範囲である。

【００２０】上記一般式（５）で表されるフェノールアラルキル樹脂は、水酸基当量１５０～２２０、軟化点４０～１１０℃が好ましく、より好ましくは水酸基当量１５０～２００、軟化点５０～９０℃である。

【００２１】上記熱硬化性樹脂（Ａ成分）と硬化剤（Ｂ成分）の配合割合は、例えば、熱硬化性樹脂（Ａ成分）

としてエポキシ樹脂を用い、かつ、硬化剤（Ｂ成分）としてフェノール樹脂を用いた場合、上記エポキシ樹脂成分中のエポキシ基１当量当たりフェノール樹脂中の水酸基が０．８～１．２当量となるように配合することが好適である。より好適なのは０．９～１．１当量である。

【００２２】上記Ａ成分およびＢ成分とともに用いられる特定の硬化促進剤含有マイクロカプセル（Ｃ成分）は、硬化促進剤からなるコア部が、特定のポリウレア（イ）からなるシェル部で被覆されたコア／シェル構造

を有するマイクロカプセルである。

【0023】上記コア部として内包される硬化促進剤としては、特に限定するものではなく従来公知のものが用いられる。そして、この場合、マイクロカプセルを調製する際の作業性や得られるマイクロカプセルの特性の点から、常温で液状を有するものが好ましい。なお、常温で液状とは、硬化促進剤自身の性状が常温で液状を示す場合の他、常温で固体であっても任意の有機溶剤等に溶解もしくは分散させて液状にしたものをも含む。

【0024】そして、上記硬化促進剤としては、例えば、アミン系、イミダゾール系、リン系、ホウ素系、リン-ホウ素系等の硬化促進剤があげられる。具体的には、エチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン等のアルキル置換グアニジン類、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素等の3-置換フェニル-1,1-ジメチル尿素類、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等のイミダゾリン類、2-アミノピリジン等のモノアミノピリジン類、N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)アミン-N'-ラクトイミド等のアミンイミド系類、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等の有機リン系化合物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7,1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等のジアザビシクロウンデセン系化合物等があげられる。これらは単独でもしくは2

種以上併せて用いられる。なかでも、硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)の作製の容易さ、また取扱い性の容易さという点から、上記有機リン系化合物が好適に用いられる。

【0025】また、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)のシェル部(壁膜)内に内包することができる有機溶剤としては、常温で液状であれば特に限定するものではないが、少なくともシェル部(壁膜)を溶解しないものを選択する必要がある。具体的には、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化メチレン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤の他、フェニルキシリルエタン、ジアルキルナフタレン等のオイル類を用いることができる。

【0026】そして、上記シェル部(壁膜)を形成する特定のポリウレタ(イ)は、化合物(1)と化合物(2)からなるイソシアネート化合物の混合物を用いて形成されたものである。

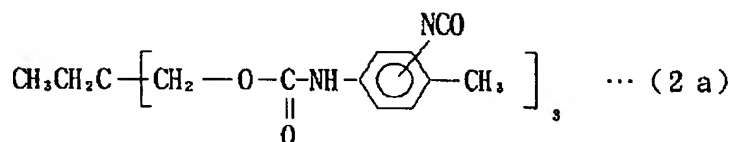
【0027】上記化合物(1)は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、トリメチロールプロパン1モルとキシリレンジイソシアネート3モルを酢酸エチル中にて付加反応させることにより容易に作製することができる。

【0028】また、上記化合物(2)は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、トリメチロールプロパン1モルと2,4-トリレンジイソシアネート3モルを酢酸エチル中にて付加反応させることにより容易に作製することができる。この場合、ウレタン化触媒として錫系の触媒を少量用いてもよい。

【0029】上記化合物(2)において、通常用いられるものは下記の構造式(2a)で表されるトリイソシアネート化合物〔化合物(2a)〕である。

【0030】

【化8】



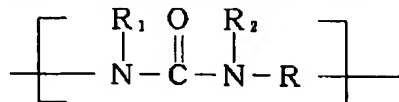
【0031】上記化合物(1)と化合物(2)の両者のモル比〔化合物(1)/化合物(2)〕は80/20~30/70に設定される必要がある。特に好ましくは両者のモル比〔化合物(1)/化合物(2)〕が70/30~50/50の範囲である。すなわち、化合物(1)が80を超える(化合物(2)が20未満)と、シェルの破壊開始温度が135℃以下になり、混練が不十分になったり、場合により内包する触媒が作用し反応してしまうからであり、逆に、化合物(1)が30を下回る(化合物(2)が70を越える)と、シェルの破壊開始温度が165℃以上の高温となり、半導体素子の成形時

の硬化反応が劣るからである。

【0032】そして、上記化合物(1)と化合物(2)のモル比を上記範囲内に設定することにより、シェル部(壁膜)の破壊温度を好適な範囲(150±15℃)に設定することが可能となる。例えば、上記化合物(1)と化合物(2)の両者のモル比〔化合物(1)/化合物(2)〕が70/30~50/50の場合は、シェル部(壁膜)の破壊温度を150~160℃付近に設定することが可能となる。そのため、前記A~C成分を配合して熱硬化性樹脂組成物を作製する際に、従来まで困難であった130℃程度の高温での熔融混合が可能となり、

系全体の粘度が低く、かつ剪断力も小さくなり、混練が充分に行われる結果、得られた熱硬化性樹脂組成物は、各成分、特に無機質充填剤が均一に混合分散されたものとなる。

【0033】上記化合物(1)と化合物(2)からなる



〔上記式(3)において、Rは2価の有機基、 R_1 、 R_2 はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0035】上記のように、式(3)において、 R_1 、 R_2 としては、水素原子または1価の有機基であり、Rは2価の有機基が好ましく、特に好ましくは、 R_1 、 R_2 がともに水素原子の場合である。

【0036】上記一般式(3)で表される繰り返し単位を主要構成成分とする特定のポリウレア(イ)は、一般には、上記化合物(1)と化合物(2)からなるイソシアネート化合物の混合物と、水との反応によって得られる。すなわち、化合物(1)と化合物(2)からなるイソシアネート化合物の混合物の加水分解によってアミンが形成され、このアミンが未反応のイソシアネート基と反応(いわゆる自己重付加反応)することによって形成される。なお、上記特定のポリウレア(イ)の作製は、このような自己重付加反応に限定されるものではなく、例えば、上記化合物(1)と化合物(2)からなるイソシアネート化合物の混合物と、多価アミン類との重付加反応によっても得ることができる。

【0037】上記多価アミン類としては、分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物であればよく、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、o-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、メンタンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、スピロアセタル系ジアミン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかで、形成されたマイクロカプセル壁膜の隔離能力(保護能力)の点から、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンが好ましい。

【0038】上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)は、マイクロカプセル化することができるならば特に限定するものではなく従来公知の各種方法にて調製することができる。特に界面重合法を用いて、シェル部(壁膜)を形成しマイクロカプセル化することが、シェル部(壁膜)の均質化や壁膜厚みの調整という観点から

イソシアネート化合物の混合物により形成されるポリウレア(イ)としては、下記の一般式(3)で表される繰り返し単位を主要構成成分とするものが好適である。

【0034】

【化9】

…(3)

好ましい。

【0039】上記界面重合法による硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)は、例えば、つぎのようにして得られる。すなわち、液状の硬化促進剤をコア成分として、これに化合物(1)と化合物(2)からなるイソシアネート化合物の混合物を溶解させる。このようにして得られる溶液は油状であって、これを水相中に油相として油滴状に分散させてO/W型(油相/水相型)のエマルジョンを作製する。このとき、分散した各油滴の粒径は0.05~50 μ m、好ましくは0.05~20 μ m程度とすることが、重合中のエマルジョンの安定性の点から好ましい。

【0040】一方、固体状の硬化促進剤を有機溶剤に溶解してコア成分とする場合には、S/O/W(固相/油相/水相)タイプのエマルジョンとなる。また、このエマルジョンタイプは硬化促進剤が親油性の場合であり、硬化促進剤が親水性を有する場合には上記エマルジョンタイプに形成され難いが、この場合には溶解度の調整を行うことによりO/O(油相/油相)型のエマルジョンタイプや、S/O/O(固相/油相/油相)型のエマルジョンタイプとして界面重合を行えばよい。

【0041】ついで、上記エマルジョンの水相に、多価アミンや多価アルコールを添加することによって、油相中の混合イソシアネート化合物との間で界面重合させ重付加反応を行い、上記特定のポリウレア(イ)をシェル部(壁膜)とする、硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)が得られる。

【0042】このようにして得られた硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)は、コア/シェル構造の形態をとり、シェル部(壁膜)内にコア成分として硬化促進剤を内包してなるものである。そして、この硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)は、従来からの公知の手段、例えば、遠心分離後に乾燥したり、噴霧乾燥したりする手段によって単離することができる。また、上記熱硬化性樹脂や硬化剤中に溶解混合させることができる。この際、必要に応じてマイクロカプセル中の有機溶剤を減圧乾燥等の手段を併用して除去することもできる。

【0043】この硬化促進剤含有マイクロカプセル(C

成分)の平均粒径は、後述のように、熱硬化性樹脂組成物の製造の際に加わる剪断力を考慮して $0.05\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 4\mu\text{m}$ の範囲に設定することがマイクロカプセルの安定性および分散性の点から好ましい。なお、本発明において、この硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)の形状としては球状が好ましいが楕円状であってもよい。そして、このマイクロカプセルの形状が真球状ではなく楕円状や偏平状等のように一律に粒径が定まらない場合には、その最長径と最短径との単純平均値を平均粒径とする。

【0044】この硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)において、内包される硬化促進剤の量は、マイクロカプセル全量の $5\sim 70$ 重量%に設定することが好ましく、特に好ましくは $10\sim 50$ 重量%である。すなわち、硬化促進剤の内包量が 5 重量%未満では、硬化反応の時間が長過ぎて、反応性に乏しくなり、逆に硬化促進剤の内包量が 70 重量%を超えるとシェル部(壁膜)の厚みが薄過ぎて内包される硬化促進剤(コア成分)の隔離性や機械的強度に乏しくなる恐れがあるからである。

【0045】また、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)の粒径に対するシェル部(壁膜)の厚みの比率は $3\sim 25\%$ に設定することが好ましく、特に好ましくは $5\sim 25\%$ に設定される。すなわち、上記比率が 3% 未満では熱硬化性樹脂組成物製造時の混練工程において加わる剪断力(シェア)に対して十分な機械的強度が得られず、また、 25% を超えると内包される硬化促進剤の放出が不充分となる傾向がみられるからである。

【0046】そして、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)の配合量は、熱硬化性樹脂(A成分)として、エポキシ樹脂を使用する場合には、エポキシ樹脂 100 重量部(以下「部」と略す)に対して $0.1\sim 30$ 部に設定することが好ましい。特に好ましくは $7\sim 20$ 部の割合である。すなわち、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)の配合量が、 0.1 部未満では、硬化速度が遅過ぎて強度の低下を引き起こし、逆に 30 部を超えると、硬化速度が速過ぎて流動性が損なわれるからである。

【0047】また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、その用途に応じて、上記A～C成分とともに無機質充填剤を適宜に配合することができる。上記無機質充填剤としては、シリカ、クレイ、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等があげられる。なかでも、シリカ、特に熔融シリカが好適に用いられる。

【0048】上記無機質充填剤の配合量は、熱硬化性樹脂組成物全体の $70\sim 95$ 重量%に設定することが好ましい。特に好ましくは $80\sim 95$ 重量%である。

【0049】なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記A～C成分および無機質充填剤以外に、必要に応じて他の添加剤を適宜に配合することができる。

【0050】上記他の添加剤としては、例えば、難燃剤、ワックス等があげられる。

【0051】上記難燃剤としては、ノボラック型ブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等があげられ、これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

【0052】上記ワックスとしては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸カルシウム等の化合物があげられ、単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

【0053】さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記他の添加剤以外にシリコンオイルおよびシリコンゴム、合成ゴム等の成分を配合して低応力化を図ったり、耐湿信頼性テストにおける信頼性向上を目的としてハイドロタルサイト類、水酸化ビスマス等のイオントラップ剤を配合してもよい。

【0054】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。まず、先に述べたように、界面重合法にて、硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)を作製する。

【0055】ついで、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)とともに、残りの他の成分を全て混合した後、ミキシングロール機等の混練機にかけ加熱状態で混練りして熔融混合する。この混練時の温度設定を従来よりも高く設定することができる。そして、このとき、硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)には熱と剪断力が働くが、マイクロカプセルのシェル部(壁膜)の破壊温度が従来よりも高いため、この段階では熱安定性が良好であり、混練温度も高くマイクロカプセルにかかる剪断力も小さくできる。このマイクロカプセルには、熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂封止成形時に簡単にシェル部(壁膜)が熱により破壊される性質を有する特定のポリウレタ(イ)がシェル部(壁膜)形成材料として用いられている。また、マイクロカプセルに加わる剪断力に対しては、マイクロカプセルの平均粒径を $0.05\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 4\mu\text{m}$ の範囲に設定することがマイクロカプセルの安定性および分散性の点から好ましい。

【0056】つぎに、これを室温にて冷却した後、公知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程を経由することにより目的とする熱硬化性樹脂組成物を製造することができる。

【0057】本発明において、上記熱硬化性樹脂組成物を用いてなる半導体素子の封止は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知のモールド方法により行うことができる。

【0058】このようにして得られる半導体装置は、硬化促進剤からなるコア部が、特定のポリウレタ(イ)からなるシェル部(壁膜)で被覆されたコア/シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)を

用いた熱硬化性樹脂組成物によって樹脂封止されているため、各成分が均一に分散された熱硬化性樹脂組成物による樹脂封止によって、ボイドの発生が抑制され、耐半田性に優れた半導体パッケージが得られる。

【0059】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0060】実施例に先立ち、下記に示す方法に従って硬化促進剤含有マイクロカプセルを作製した。

【0061】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC1〕前述の界面重合法にて作製した。すなわち、より詳しく述べると、前記化合物(1)10.5部および前記化合物(2a)6.6部と、硬化促進剤であるトリフェニルホスフィン6.7部および酢酸エチル4.8部とを均一に溶解させて油相を調製した。なお、上記化合物(1)と化合物(2a)のモル比は、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=6/4である。また、蒸留水95部とポリビニルアルコール5部からなる水相を別途調製し、このなかに上記調製した油相を添加してホモミキサー(8000rpm)にて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下ロートを備えた重合反応器に仕込んだ。

【0062】一方、トリエチレンテトラミン3部を含む水溶液13部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下ポート内に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して70℃で3時間重合を行い、マイクロカプセルを作製した。このようにしてトリフェニルホスフィンを内包したポリウレアシェル(粒径に対するシェル厚み比率20%)構造のマイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度150℃)。

【0063】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC2〕前記化合物(1)と化合物(2a)のモル比を、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=7/3に設定した。それ以外は、実施例1と同様にして硬化促進剤含有マイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度140℃)。

【0064】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC3〕前記化合物(1)と化合物(2a)のモル比を、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=1/9に設定した。それ以外は、実施例1と同様にして硬化促進剤含有マイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度175℃)。

【0065】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC4〕前記化合物(1)と化合物(2a)のモル比を、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=9/1に設定した。それ

以外は、実施例1と同様にして硬化促進剤含有マイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度120℃)。

【0066】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC5〕前記化合物(1)と化合物(2a)のモル比を、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=2/8に設定した。それ以外は、実施例1と同様にして硬化促進剤含有マイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度170℃)。

【0067】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC6〕前記化合物(1)と化合物(2a)のモル比を、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=3/7に設定した。それ以外は、実施例1と同様にして硬化促進剤含有マイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度165℃)。

【0068】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC7〕前記化合物(1)と化合物(2a)のモル比を、〔化合物(1)/化合物(2a)〕=8/2に設定した。それ以外は、実施例1と同様にして硬化促進剤含有マイクロカプセルを製造した(平均粒径2μm、シェル部の破壊温度135℃)。

【0069】一方、下記に示す各成分を準備した。

【0070】〔熱硬化性樹脂A1〕4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル

【0071】〔熱硬化性樹脂A2〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量198)

【0072】〔硬化剤B1〕前記一般式(5)で表されるフェノールアラキル樹脂(水酸基当量175;式(5)中、n=0~21)

【0073】〔硬化剤B2〕フェノールノボラック樹脂(水酸基当量105)

【0074】〔無機質充填剤〕平均粒径15μmの破碎状溶融シリカ

【0075】〔ブロム化エポキシ樹脂〕エポキシ当量275でブロム含有量36%

【0076】

【実施例1~7、比較例1~4】下記の表1および表2に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ミキシングロール機で混練りして冷却した後粉碎することにより目的とする粉末状の熱硬化性樹脂組成物を得た。なお、上記混練温度を下記の表1および表2に併せて示した。

【0077】

【表1】

(部)

			実 施 例						
			1	2	3	4	5	6	7
熱硬化性樹脂	A 1		8 5	—	8 5	8 5	8 5	8 5	8 5
	A 2		—	8 5	—	—	—	—	—
硬化剤	B 1		8 7	—	8 7	8 7	8 7	8 7	8 7
	B 2		—	5 2	—	—	—	—	—
硬化促進剤含有マイクロカプセル	C 1	6 / 4 *	10	—	—	—	—	—	—
	C 2	7 / 3 *	—	7	10	—	—	6	17
	C 3	1 / 9 *	—	—	—	—	—	—	—
	C 4	9 / 1 *	—	—	—	—	—	—	—
	C 5	2 / 8 *	—	—	—	—	—	—	—
	C 6	3 / 7 *	—	—	—	10	—	—	—
	C 7	8 / 2 *	—	—	—	—	10	—	—
トリフェニルホスフィン			—	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤			1600	1450	1600	1600	1600	1600	1600
ポリエチレン系ワックス			3	3	3	3	3	3	3
ブロム化エポキシ樹脂			2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
三酸化アンチモン			2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
混練温度 (°C)			130	130	140	140	130	130	130

* : 化合物 (1) と化合物 (2 a) の比 (モル比)

【0078】

【表2】

(部)

		比較例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂	A 1	85	85	85	85
	A 2	—	—	—	—
硬化剤	B 1	87	87	87	87
	B 2	—	—	—	—
硬化促進剤含有マイクロカプセル	C 1	6/4*	—	—	—
	C 2	7/3*	—	—	—
	C 3	1/9*	10	—	—
	C 4	9/1*	—	10	—
	C 5	2/8*	—	—	10
	C 6	3/7*	—	—	—
	C 7	8/2*	—	—	—
トリフェニルホスフィン		—	—	2	—
無機質充填剤		1600	1600	1560	1600
ポリエチレン系ワックス		3	3	3	3
ブロム化エポキシ樹脂		20	20	20	20
三酸化アンチモン		20	20	20	20
混練温度 (°C)		140	130	130	140

* : 化合物 (1) と化合物 (2 a) の比 (モル比)

【0079】このようにして得られた実施例および比較例の各粉末状の熱硬化性樹脂組成物を用いて下記に示す評価試験 (175°Cにおけるゲルタイム、175°Cで60秒後の硬度、保存性) に供した。これらの結果を後記の表3および表4に併せて示す。

【0080】〔175°Cにおけるゲルタイム〕175°Cにおけるゲルタイムを熱板式ゲルタイムに従って測定した。

【0081】〔175°Cで60秒後の硬度〕175°C×60秒の条件で成形した直後、ショアーD硬度計を用いて、熱時の硬度を測定した。

【0082】〔保存性〕まず、粉末状熱硬化性樹脂組成物をタブレット状 (直径24.5mm×厚み20mm) に予備成形した。このタブレットを予め規定温度 (175±5°C) に加熱した渦巻状のスパイラルフロー用金型のボットの奥まで挿入し、型締めして型締め圧力を210±10kg/cm²まで上げた。つぎに、型締め圧力が210±10kg/cm²に達した時点で、プランジャーで熱硬化性樹脂組成物を注入し、注入圧力70±5kg/cm²に到達した後、1分50秒注入圧力をかけた。ついで、トランスファー成形機のプランジャー圧力を抜き、さらに型締め圧を抜いて金型を開いた。そして、成形物の渦巻長さを最小2.5mmまで測定することによりスパイラルフロー値を得た (EMMI 1-6

6に準ずる)。これを初期のスパイラルフロー値 (初期SF値) とした。

【0083】一方、上記と同様にして粉末状熱硬化性樹脂組成物をタブレット状 (直径24.5mm×厚み20mm) に予備成形し、このタブレットを30°Cの温度条件で3日間放置した。この放置後のタブレットを用い、上記初期SF値の測定と同様にしてスパイラルフロー値を得た。これを3日間保存後のスパイラルフロー値 (保存後SF値) とした。

【0084】上記初期SF値と保存後SF値から、下記の式によりスパイラルフロー保持率 (%) を算出した。

【0085】

【数1】スパイラルフロー保持率 (%) = (保存後SF値) / (初期SF値) × 100

【0086】〔離型性〕まず、図1に示すような3層構造 (上型10、中型11、下型12) の成型型を用いて、175°C×60秒の条件で成形を行い、エポキシ樹脂組成物硬化体における離型時の荷重を測定した。図において、13はカル、14はスプルー、15はランナー、16はキャビティである。離型時の荷重の測定は、図2に示すように、成型型の中型11を支持台17上に載置し、プッシュプルゲージ18を用いて上方から中型11内のエポキシ樹脂組成物硬化体19を脱型した。このときの荷重値を測定した。

【0087】さらに、上記各実施例および比較例で得られた粉末状の熱硬化性樹脂組成物を用いてタブレット状 (直径24.5mm×厚み20mm) に予備成形し、このタブレットを30°Cの温度条件で3日間放置した。ついで、この放置したタブレットを用いて半導体装置〔80ピン四方向フラットパッケージ: QFP-80 (14mm×20mm×厚み2.7mm)、リードフレームMF202、半導体素子 (8mm×8mm×厚み0.37mm)〕をトランスファー成形 (条件: 175°C×2分) にて作製した。

【0088】〔成形不良評価〕まず、得られた半導体装置について、成形不良が発生した個数 (120個中) を測定した。すなわち、自動成形機 (TOWA社製、VP S-40) で上記QFP-80 (14mm×20mm×厚み2.7mm) を10ショット成形して、未充填の発生、ボイドの形成を評価した。なお、上記ボイドの形成は、軟X線装置にて測定し、直径0.1mm以上のものが形成されたものを不良とした。また、得られた半導体装置を、121°C×2気圧×100%RH放置の条件に供し (PCTテスト)、パッケージ中のテストデバイスの通電試験を行い、ショートしたものを不良とした。

【0089】〔耐半田クラック発生率〕そして、得られた半導体装置を用い、120°C×1時間のプリベーク後、これを85°C/85%RH×168時間吸湿させた後、215°CのVapor Phase Soldering (VPS) で90秒の評価試験 (耐クラック性)

を行った。その結果を下記の表3および表4に併せて示す。

【0090】

【表3】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
熱硬化性樹脂 組成物特性	175℃の固化時間 (秒)	35	30	30	55	25	45	20
	175℃×60秒後の硬さ (Shore-D)	65	75	72	63	75	60	78
	保存性 (%)	91	90	90	91	90	95	86
成 形 性	離型性 (kg)	3.0	2.9	3.0	2.5	3.2	3.2	2.5
	半導体装置の不良発生率 (%)	0	0	0	0	0	0	0
半導体装置の 信頼性テスト	PCTテスト (時間)	200	200	200	190	200	200	150
	半田クラック発生 率 (%)	0	0	0	0	0	0	0

【0091】

【表4】

		比 較 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂 組成物特性	175℃の固化時間 (秒)	70	18	12	65
	175℃×60秒後の硬さ (Shore-D)	35	72	50	42
	保存性 (%)	90	60	60	88
成 形 性	離型性 (kg)	12.5	3.0	10.8	14.1
	半導体装置の不良発生率 (%)	0	90	85	0
半導体装置の 信頼性テスト	PCTテスト (時間)	80	100	80	100
	半田クラック発生 率 (%)	70	10	55	65

【0092】上記表3および表4の結果から、全ての実施例品はスパイラルフロー保持率が高く保存性に優れていることがわかる。また、離型性にも優れ、成形物の不良発生率も0%であることから、実施例品の熱硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性が高く、これを半導体装置の封止材料として用いるのに適していることがわかる。さらに、PCTテストおよび耐クラック性試験において良好な結果が得られた。このことから、実施例品の熱硬化性樹脂組成物を半導体装置の封止材料として用いるとボイドの発生が抑制され信頼性の高い半導体装置が得られる。これに対して、比較例1、4品はスパイラルフロー保持率が高いものの、成形物の熱時硬度が低く、PCTテストおよび耐クラック性試験結果が悪かった。また、

比較例2～3品はスパイラルフロー保持率が低く、PCTテストおよび耐クラック性試験結果も悪かった。

【0093】

【発明の効果】以上のように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂（A成分）と、硬化剤（B成分）と、特定の硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）とを用いて得られるものである。そして、上記特定の硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）のシェル部（壁膜）形成材料として、上記特定のポリウレタ（イ）を用いるため、形成されるシェル部（壁膜）の破壊温度が $150 \pm 15^{\circ}\text{C}$ 前後になり、 130°C 程度の高温での熔融混合が可能となる。その結果、系全体の粘度が低くなり、混練が充分に行われるため、各成分が均一に混合分散された熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。特に、無機質充填剤の割合が、熱硬化性樹脂組成物全体の80重量%を超える高充填系のものであっても、無機質充填剤が均一に混合分散された熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

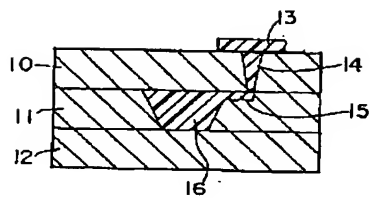
【0094】また、上記各成分が均一に混合分散された熱硬化性樹脂組成物を半導体封止材料として用いた場合には、ボイドの発生が抑制され、耐半田性に優れた半導体装置を得ることができる。さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記のように半導体装置の封止材料として最適であるが、他の分野、例えば、接着や塗料等の分野においても有用である。

【図面の簡単な説明】

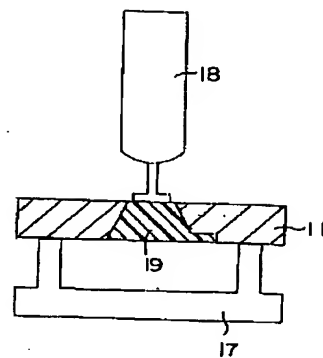
【図1】離型性の評価方法に用いるエポキシ樹脂組成物硬化体の成形方法を示す説明図である。

【図2】離型性の評価方法である荷重の測定方法を示す説明図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 池村 和弘
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 原田 忠昭
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 三隅 貞仁
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 谷口 剛史
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 大泉 新一
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 山根 実
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内